

9) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

2.193.992

(21) N° d'enregistrement national  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.26917

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt ..... 23 juillet 1973, à 16 h 3 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 8 du 22-2-1974.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) G 03 c 1/68.

(71) Déposant : Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein.

(54) Éléments photosensibles.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 24 juillet 1972,  
n. 73.976/1972 au nom de la demanderesse.*

La présente invention se rapporte à des éléments photosensibles, utilisés pour faire des plaques d'impression.

Les éléments photosensibles disponibles de nos jours comportent des résines du type azoïque, et azide des résines du type vinylique et, après photopolymérisation ou photodégradation, ils sont développés avec de l'eau, un solvant organique ou une solution aqueuse d'un sel. La solubilité de la substance photosensible par rapport à un révélateur, diffère, avant photoréaction, de celle après photoréaction. En général, une substance photosensible d'un type négatif-positif devient insoluble par rapport à un révélateur, après photoréaction, tandis qu'une substance photosensible du type positif-négatif devient soluble par rapport à un révélateur. Dans tous les cas, les possibilités hydrophiles d'une substance photosensible ou la solubilité d'une substance photosensible par rapport à un révélateur s'inversent avant et après photoréaction. En conséquence, lorsque de l'humidité, de l'eau, divers produits chimiques, ou des empreintes de doigts, adhèrent à la couche de substance photosensible durant la conservation ou la manipulation, l'efficacité de la substance photosensible est réduite, ou la surface de la couche de substance photosensible peut facilement être éraflée. Ces inconvénients produisent des troubles lors de la préparation d'impressions de circuits électriques, et de plaques d'impression utilisant une telle substance photosensible.

Des procédés pour remédier à ces inconvénients sont déjà disponibles. Le brevet américain N° 3.136.637 décrit des feuilles lithographiques présensibilisées, recouvertes d'un polymère résineux hydrophobe, insoluble dans l'eau, s'adoucissant avec un solvant, et, selon ce procédé, le revêtement, après exposition, adhère partiellement aux parties exposées de la couche sensibilisée, et le revêtement des parties non exposées est enlevé en frottant doucement durant le développement. En conséquence, il est possible que le revêtement des parties exposées proche de celui des parties non exposées soit enlevé, ce qui rend indistincte la limite entre les parties exposées et non exposées. De plus, étant donné que toute la surface de la couche sensibilisée est couverte d'un revêtement hydrophobe

insoluble dans l'eau, il est difficile d'employer une solution aqueuse comme révélateur. Le brevet américain N° 3.458.311 décrit des éléments photopolymérisables, avec une couche protectrice, formant, lorsqu'elle n'est pas supportée, une pellicule ne pouvant être arrachée, pratiquement imperméable à l'oxygène, et perméable à l'eau, et une telle couche protectrice est enlevée par lavage, avec les parties non exposées d'une couche photopolymérisable durant le développement. Cependant, il est très difficile d'empêcher que la couche photopolymérisable ne se dégénère durant la conservation, étant donné l'humidité ou l'eau. De plus, la couche protectrice restant sur les zones d'image après le développement, affecte de façon désavantageuse les étapes suivantes.

Selon la présente invention, il est créé un élément photosensible comportant, dans l'ordre :

- (1) un support,
- (2) une couche d'une substance photosensible et
- (3) une couche protectrice ayant une épaisseur d'environ 0,5 à 20 microns, ladite couche protectrice étant transparente au rayonnement actinique, pratiquement imperméable à l'oxygène, insoluble dans l'eau, ne pouvant s'arracher sous forme d'une pellicule non supportée, et composée d'un copolymère ayant un degré de polymérisation d'environ 100 à 1000, et qui est obtenu, par une réaction entre :
  - (a) environ 10 à 70 % en poids d'un acide carboxylique, non saturé, choisi dans le groupe consistant en acide acrylique, acide méthacrylique, et acide itaconique, et
  - (b) un mélange de composés non saturés en éthylène, ledit mélange comprenant (i) jusqu'à environ 40 % en poids d'au moins un composé non saturé en éthylène, sous forme d'un composant dur, choisi dans le groupe consistant en styrène, alpha-méthylstyrène, méthacrylate de méthyle, acrylonitrile et méthacrylonitrile, et (ii) environ 50 à 30 %, en poids, d'au moins un composé non saturé en éthylène, sous forme d'un composant doux, choisi dans le groupe consistant en acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de n-propyle, acrylate de n-butyle,

acrylate de 2-éthylhexyle et méthacrylate de n-octyle.

Avec la présente invention, la tendance qu'à une couche protectrice à adhérer à un papier intercalé et à une transparence portant l'image, peut être éliminée, et la couche protectrice  
5 est particulièrement insensible à l'humidité et aux variations de température, et elle est imperméable à l'oxygène.

Des exemples de copolymères appropriés, ayant les caractéristiques données ci-dessus, comportent un copolymère acide acrylique/acrylate de n-butyle, un copolymère d'acide  
10 méthacrylique/acrylate de n-butyle, un copolymère d'acide acrylique/styrène/acrylate de n-butyle, un copolymère d'acide itaconique/styrène/acrylate de n-butyle, un copolymère d'acide acrylique/styrène/acrylate de méthyle, un copolymère d'acide méthacrylique/alpha-méthylstyrène, un copolymère d'acide  
15 méthacrylique/méthacrylate de méthyle/acrylate de n-propyle, un copolymère d'acide acrylique/méthacrylate de méthyle/acrylate de méthyle, un copolymère d'acide acrylique/acrylonitrile/acrylate de 2-éthylhexyle, un copolymère d'acide acrylique/styrène/acrylonitrile/acrylate de n-butyle, un copolymère d'acide  
20 acrylique/styrène/acrylonitrile/acrylate d'éthyle, un copolymère d'acide méthacrylique/styrène/méthacrylate de méthyle/n-acrylate de butyle, un copolymère d'acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle/acrylonitrile/acrylate de 2-éthylhexyl, un copolymère d'acide acrylique/méthacrylate de méthyle/acrylonitrile/méthacry-  
25 late de n-octyle, un copolymère d'acide acrylique/styrène/méthacrylate de méthyle/acrylate de 2-éthylhexyle, un copolymère d'acide méthacrylique/styrène/méthacrylate de méthyle/acrylate de 2-éthylhexyle et un copolymère d'acide acrylique/styrène/méthacrylate de méthyle/acrylate de n-butyle.

30 Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à 100, la possibilité de formation en pellicule du copolymère est réduite. D'autre part, lorsque le degré de polymérisation est supérieur à 1000, il est difficile de rendre le copolymère soluble dans l'eau, et également d'enlever la couche protectrice par une  
35 solution alcaline faible.

Des quantités de l'acide carboxylique non saturé supérieures à 70 % en poids, réduisent la résistance à l'eau et à l'humidité,

et diminuent de façon remarquable la photosensibilité et la résolution. Lorsque la quantité de l'acide carboxylique non saturé est inférieure à 10 % en poids, la résistance à l'humidité et à l'eau augmente trop, pour développer avec un fluide  
5 solvant contenant 50 ou plus de 50 % en poids d'eau ou une solution alcaline faible d'un pH de 7 à 9, et des taches se produisent lors du développement.

Lorsque la quantité de composés non saturés en éthylène, comme composants doux, est inférieure à 30 % en poids, le  
10 revêtement du copolymère sur une substance photosensible est réduit en flexibilité, et des craquements se produisent dans le revêtement, et ainsi l'imperméabilité à l'air du revêtement est perdue. D'autre part, lorsque la quantité est supérieure à 50 % en poids, le revêtement de copolymère devient collant et  
15 le papier intercalé durant la conservation, adhère au revêtement, et de même, une transparence portant l'image, par exemple, un négatif durant l'exposition, adhère au revêtement et est salie par le revêtement. De façon à remédier à ces inconvénients, on emploie jusqu'à 40 % en poids de composés non saturés en  
20 éthylène, comme composants durs.

Les copolymères selon la présente invention peuvent être préparés en copolymérisant les constituants décrits ci-dessus, dans un procédé classique de polymérisation en solution, un  
procédé de polymérisation en émulsion, ou un procédé de poly-  
25 mérisation en suspension. On peut utiliser, dans cette réaction de copolymérisation, des peroxydes, ou des composés azoïques, comme initiateurs.

De tels initiateurs comportent, par exemple, des peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, l'hydropéroxyde de cumène,  
30 le peroxyde de butyle tertiaire, le diisopropyl perbicarbonate ; et des composés azoïques, tels que le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, le 2,2'-azo-bis-2,4-diméthylvaléronitrile, le 2,2'-azo-bis-2,4-dibutylvaléronitrile et sont de préférence employés, en une quantité allant d'environ 1 à 5 % en poids, en se basant sur le  
35 poids total des composés non saturés en éthylène.

La copolymérisation est effectuée, de façon type, à une température allant de 50°C à 120°C, durant environ 1 à 15 heures.

Lorsque l'on emploie le procédé de polymérisation en solution, des exemples de moyens de réaction appropriés comportent des cétones, telles que la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone; des esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, 5 des éthers tels que l'éther monobutylique du glycol, et le dioxane; et des alcools tels que le 2-propanol, le 1-butanol. Parmi ces composés, des alcools ayant 3 à 5 atomes de carbone tels que le 1-propanol, le 1-butanol, le 1-pentanol, les isomères et leurs mélanges, qui sont compatibles avec l'eau, sont 10 préférés.

Lorsqu'une couche de substance photosensible est enduite du copolymère ainsi obtenu dans la réaction de polymérisation en solution, le copolymère peut être dilué avec un solvant. Lorsqu'il est nécessaire d'impartir au copolymère une solubilité 15 dans l'eau, les groupes carboxyl de copolymère peuvent être neutralisés avec une amine ou de l'ammoniac. Des exemples appropriés de telles amines comportent la diéthylamine, la triéthylamine, l'isopropylamine, l'éthanolamine, la diéthanolamine et la morpholine. Par exemple, on ajoute 0,4 à 1 mole, en se basant sur 20 les groupes carboxyle du copolymère, de l'amine ou de l'ammoniac, au copolymère, en mélangeant, pour neutraliser les groupes carboxyle et ensuite, de l'eau est ajoutée, pour donner une solution aqueuse contenant une quantité désirée de solides dans le copolymère.

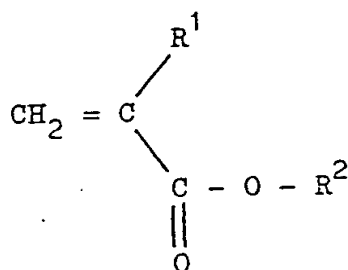
25 La couche protectrice, ayant une épaisseur d'environ 0,5 à 20 microns, est appliquée, à partir de la solution aqueuse ou de la solution de solvant organique du copolymère, à la main, ou par une tournette, un dispositif à enduire au rouleau, ou avec une toile, puis elle est séchée. La couche protectrice est si 30 mince qu'elle ne peut être arrachée mécaniquement, sans support, en une seule pièce, de la couche photosensible. Lorsque l'épaisseur du revêtement est inférieure à 0,5 micron, l'imperméabilité à l'oxygène est insuffisante, tandis que lorsque l'épaisseur est supérieure à 20 microns, la résolution et la possibilité de 35 développer sont réduites;

La couche protectrice selon la présente invention est insoluble dans l'eau, au point qu'elle est suffisamment imperméable

à l'oxygène et insensible à l'humidité durant la conservation et l'exposition. De plus, la couche protectrice peut facilement être enlevée par une solution alcaline aqueuse, ou un solvant organique qui se mélange à l'eau, contenant au moins 50 % en volume d'eau.

Des substances photosensibles qui peuvent être utilisées dans la présente invention comportent des résines du type diazoïque, des résines du type diazide, des résines du type dichromate, et des résines du type photoréticulable, ou photopolymérisable. En particulier, le revêtement selon la présente invention est efficace pour des résines photopolymérisables révélées dans la demande de brevet française en cours N°71-46633 déposée le 24 Décembre 1971.

C'est une composition photopolymérisable comportant (A) environ 100 parties en poids d'un composé polymérique polymérisable d'addition, (B) environ 5 à 70 parties en poids d'au moins un composé non saturé en éthylène et (C) environ 0,0001 à 10 parties en poids d'un initiateur de photopolymérisation, ledit composé polymérique polymérisable d'addition étant obtenu par l'estérification d'un copolymère ayant des groupes carboxyle libres, avec environ 0,03 à 1 équivalent, en se basant sur les groupes carboxyle dudit copolymère, d'un composé non saturé en éthylène, ayant un anneau d'oxirane, ledit copolymère étant obtenu par copolymérisation de (1) environ 10 à 95 % en poids d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en styrène, et les dérivés du styrène substitués en méthyle, (2) environ 5 à 70 % en poids d'au moins un acide mono- ou dicarboxylique non saturé en éthylène, son anhydride, ou son ester, avec un alcool de 1 à 4 atomes de carbone, (3) jusqu'à environ 30 % en poids d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en acrylonitrile et méthacrylonitrile, (4) jusqu'à environ 85 % en poids d'au moins un composé de la formule



où  $\text{R}^1$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle  
 et  $\text{R}^2$  représente un groupe alcoyle, ayant 1 à 12 atomes de  
 carbone, et (5) jusqu'à environ 50 % en poids, en se basant sur  
 le poids total dudit composé (3) et/ou (4), d'au moins un ester  
 5 vinylique, d'un acide mono-carboxylique aliphatique saturé,  
 ayant 2 à 10 atomes de carbone.

Des exemples de styrènes substitués en méthyle (1)  
 appropriés comportent l'alpha-méthylstyrène et le vinyltoluène.

Des exemples d'acides mono- ou dicarboxyliques aliphatiques  
 10 non saturés en éthylène, de leur anhydride, ou de leurs esters  
 monoalcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone (2) comportent de  
 l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide  
 maléique, de l'acide fumarique, de l'acide crotonique, de  
 l'acide itaconique, de l'acide vinylacétique, de l'acide alpha-  
 15 éthylacrylique, de l'acide angélique, de l'anhydride maléique,  
 de l'anhydride itaconique, du maléate, de l'itaconate ou du  
 fumarate de méthyle; du maléate, de l'itaconate ou du fumarate  
 d'éthyle, du maléate, de l'itaconate ou du fumarate de mono-n-  
 propyle, du maléate, de l'itaconate ou du fumarate de mono-iso-  
 20 propyle, et du maléate, de l'itaconate ou du fumarate de mono-n-  
 butyle.

Des exemples de composés (4) appropriés comportent de  
 l'acrylate ou du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate ou  
 méthacrylate d'éthyle, de l'acrylate ou du méthacrylate de  
 25 n-propyle, de l'acrylate ou du méthacrylate d'isopropyle, de  
 l'acrylate ou du méthacrylate de butyle, de l'acrylate ou du  
 méthacrylate d'héxyle, de l'acrylate ou du méthacrylate  
 octylique, de l'acrylate ou du méthacrylate dodécylique, de



l'acrylate ou du méthacrylate de 2-éthylhexyle, de l'acrylate ou du méthacrylate de lauryle.

Des exemples de composés (5) appropriés comportent l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, la valérate de vinyle, le décanoate de vinyle, et le versatate de vinyle.

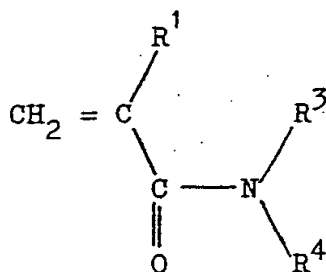
Des exemples de copolymères appropriés ayant des groupes carboxyle libres, comportent le copolymère styrène/acide acrylique, le copolymère styrène/acide acrylique/acrylonitrile, le copolymère styrène/acide acrylique/acrylonitrile/acrylate de n-butyle, le copolymère de styrène/acide méthacrylique, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylate de n-butyle, le copolymère de styrène/acide acrylique/méthacrylonitrile, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylate de n-butyle/acétate de vinyle, le copolymère de styrène/acide méthacrylique/acrylonitrile/acrylate d'éthyle, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylonitrile/acrylate d'éthyle, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylonitrile/méthacrylonitrile, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylonitrile/acrylate de n-butyle/acrylate de méthyle, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylonitrile/acrylate de n-octyle, le copolymère de styrène/acide acrylique/méthacrylate de méthyle/acrylate de n-butyle, le copolymère d'alpha-méthylstyrène/acide acrylique, le copolymère de vinyltoluène/acide acrylique/acrylonitrile, le copolymère de styrène/acide itaconique/acrylate de n-butyle, le copolymère de styrène/maléate d'éthyle/acrylonitrile/acrylate de n-butyle, le copolymère de styrène/acide méthacrylique/acrylonitrile/acrylate de lauryle, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylonitrile/méthacrylonitrile, le copolymère de styrène/acide méthacrylique/acrylate de n-butyle, le copolymère de styrène/acide méthacrylique/méthacrylonitrile/acrylate d'éthyle, copolymère de styrène/acide méthacrylique/acrylonitrile, le copolymère de styrène/acide acrylique/acrylonitrile/acrylate de 2-éthylhexyle et le copolymère de styrène/acide méthacrylique/acrylonitrile/acrylate de 2-éthylhexyle.

Des exemples de composés non saturés en éthylène, ayant un anneau d'oxirane comportent de l'acrylate glycidylique, du méthacrylate glycidylique, de l'allylglycidyléther, de l'acrylate

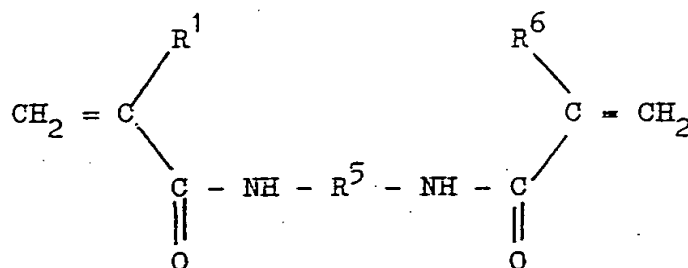
d'alpha-éthyle glycidylique, du crotonylglycidyléther, du crotonate glycidylique, un ester monoglycidylique d'itaconate de monométhyle ou de monoéthyle, et un ester monoglycidylique de fumarate de monométhyle ou de monoéthyle.

Le composé (B) non saturé en éthylène comporte au moins un composé choisi dans le groupe consistant en :

(i) un composé choisi dans le groupe consistant en :

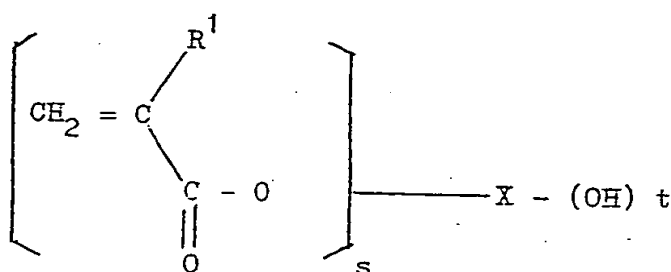
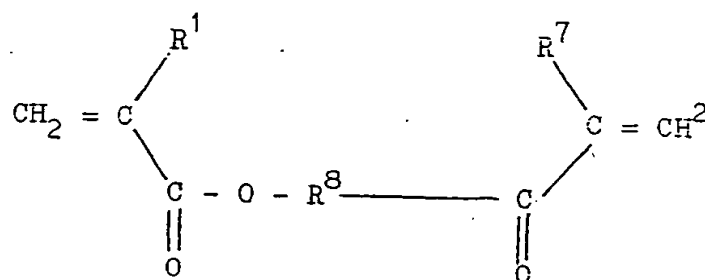


et



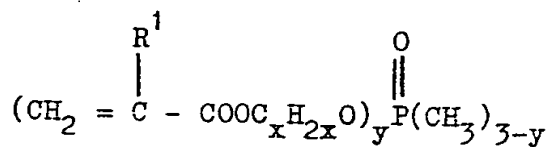
où  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  $\text{R}^3$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone;  $\text{R}^4$  représente un atome d'hydrogène,  $-\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$  où  $m$  est un nombre entier de 1 à 6, un groupe cyclohexyle,  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  où  $n$  est un nombre entier de 1 à 5,  $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$  où  $p$  est un nombre entier de 1 à 2 et  $q$  est un nombre entier 1 à 5, ou  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{R}^5$  représente  $-(\text{CH}_2)_r-$  où  $r$  est un nombre entier de 1 à 10; et

(ii) un composé choisi dans le groupe consistant en:



où  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^7$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  $\text{R}^8$  représente  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_u$ , où  $u$  est un nombre entier de 1 à 15; X représente un radical d'un triol ou d'un tétraol;  $s$  est un nombre entier de 1 à 4, et  $t$  est 0 ou un nombre entier de 1 à 3, et  $s + t = 3$  ou 4; et

(iii) un composé choisi dans le groupe consistant en



où  $\text{R}^1$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  $x$  est un nombre entier de 1 à 5 et  $y$  est un nombre entier de 1 ou 2.

Des exemples de composés (i) appropriés comportent de  
 10 l'acrylamide, de la méthacrylamide, de la N,N-diméthacrylamide, de la N-isopropylacrylamide, de la N-héxylacrylamide, de la N-cyclohexylacrylamide, de la N-méthylolacrylamide, de la

N-éthylolacrylamide, de la N-amyloacrylamide, de la N-allylacrylamide, de la N,N'-méthylène-bis-acrylamide, de la N,N'-triméthylène-bis-acrylamide, de la N,N'-hexaméthylène-bis-acrylamide, de la N,N'-décaméthylène-bis-acrylamide, de la N-méthoxyéthylacrylamide, de la N-méthylméthacrylamide, de la N-allylméthacrylamide, de la N-méthylolméthacrylamide, de la N,N'-méthylène-bis-méthacrylamide et de la N-éthoxyéthylméthacrylamide.

Des exemples de composés (ii) appropriés comportent du diacrylate ou diméthacrylate de diéthylèneglycol, du diacrylate ou diméthacrylate de triéthylèneglycol, du diacrylate ou diméthacrylate de tétraéthylèneglycol, du diacrylate ou diméthacrylate d'hexaméthylèneglycol, du diacrylate ou diméthacrylate de tétradécyléthylèneglycol, du tétraacrylate ou tétraméthacrylate de tétraméthylolméthane, du triacrylate ou triméthacrylate de tétraméthylolméthane, du diacrylate ou diméthacrylate de tétraméthylolméthane, du monoacrylate ou monométhacrylate de tétraméthylolméthane, du triacrylate ou triméthacrylate de triméthylolméthane, du diacrylate ou diméthacrylate de triméthylolméthane, du monoacrylate ou monométhacrylate de triméthylolméthane.

Des exemples de composés (iii) appropriés comportent du phosphate de méthacrylate ou d'acrylate de 2-hydroxyéthyle, du phosphate de bis(méthacrylate ou acrylate de 2-hydroxyéthyle), du phosphate de méthacrylate ou d'acrylate de 2-hydroxypropyle, du phosphate de bis(méthacrylate ou acrylate de 2-hydroxypropyle), du phosphate de méthacrylate ou d'acrylate de 2-hydroxybutyle, du phosphate de bis(méthacrylate ou acrylate de 2-hydroxybutyle), du phosphate de méthacrylate ou acrylate de 2-hydroxyéthylpropyle et du phosphate de bis(méthacrylate ou acrylate de 2-hydroxyméthylpropyle).

D'autres composés (iv) non saturés en éthylène peuvent également être employés, comme seconds composants des compositions photopolymérisables. Des exemples de tels composés comportent de l'acide acrylique, de l'acide alpha-chloroacrylique, de l'acide méthacrylique, du méthacrylate de méthyle, de l'alpha-chloroacrylate de méthyle, de l'acrylate de méthyle, de l'acrylate d'éthyle, de l'acrylate de n-butyle, de l'acrylate d'isobutyle, de l'acrylate de n-propyle, de l'acrylate d'isopropyle, de

l'acrylate de 2-éthylhexyle, de l'acrylate de n-octyle, de  
l'acrylate de n-décyle, de l'acrylate de n-tétradécyle, de  
l'acrylate d'allyle, de l'acrylate furfurylique, de l'acrylate  
glycidylique, du méthacrylate de n-butyle, du méthacrylate  
5 d'isobutyle, du méthacrylate de 2-éthylhexyle, du méthacrylate  
de lauryle, du méthacrylate furfurylique, du méthacrylate de  
2-hydroxyéthyle, du méthacrylate de 2-hydroxypropyle, du  
méthacrylate de 2-hydroxyhexyle, du méthacrylate glycidylique,  
du styrène, du divinylbenzène, de l'alpha-méthylstyrène, du  
10 vinyltoluène, de l'alpha-chlorostyrène, du vinylchlorobenzène,  
du vinylphénol, de l'aminostyrène, de l'acide vinylbenzoïque,  
du méthoxystyrène, de l'allylbenzène, de l'allyltoluène, du  
monoallylphtalate, du diallylphtalate, de l'alcool allylique, de  
l'acétate d'allyle, de l'acétate de vinyle, du propionate de  
15 vinyle, de l'acide maléique, de l'acide fumarique, de l'acide  
itaconique, du maléate de diméthyle, du maléate de diéthyle, du  
fumarate de diméthyle, du fumarate de diéthyle, de l'itaconate  
de diméthyle, de l'itaconate de diéthyle, de l'acide cinnamique,  
de l'éthylvinyléther, du propylvinyléther, de la méthylvinylcétone,  
20 de l'acroléine, de chlorure de vinylène, de la vinylpyridine, de  
la vinylpyrrolidone, de la diéthylvinylamine, et du vinylcarbazol.

Ces composés sont, de préférence, utilisés en une quantité  
allant d'environ 5 à 70 parties en poids, de préférence environ 20 à 50  
parties en poids en se basant sur 100 parties en poids du  
25 composé polymérique polymérisable d'addition.

A titre d'exemple, des initiateurs de photopolymérisation  
comportent des alcools alpha-carbonyliques et des éthers alpha-  
carbonyliques tels que la benzoïne, l'alpha-méthylbenzoïne,  
l'alpha-phénylbenzoïne, l'alpha-allylbenzoïne, l'alpha-benzyl-  
30 benzoïne, la butyroïne, l'acétoïne, le méthyléther de benzoïne,  
l'éthyléther de benzoïne, l'éthyléther de pivaloïne, l'éthyléther  
d'anisoïne, des anthraquinones telles que l'anthraquinone,  
l'anthraquinone de 2-méthyle, l'anthraquinone de 2-éthyle,  
l'anthraquinone de 2-tert-butyle, la 1-chloroanthraquinone, la  
35 2-bromoanthraquinone, la 2-nitroanthraquinone, l'anthraquinone-1-  
aldéhyde, l'anthraquinone-2-thiol, l'anthraquinone de 4-cyclohexyle  
la 1,4-diméthylanthraquinone, la 1-méthoxyanthraquinone, le

chlorure d'anthraquinone-1-carbonyle, la benzanthraquinone, des sulfures tels que le bisulfure de diphényle, de la tétraéthylthiourée, des dicétones telles que la benzile, le diacétyle; des sels d'uranyle tels que le nitrate d'uranyle, le propionate d'uranyle; et des composés azoïques tels que l'azo-bis-isobutyronitrile.

Ces initiateurs de photopolymérisation sont, de préférence, utilisés en une quantité allant de environ 0,0001 à 10 % en poids, du poids total de la composition photopolymérisable.

Des stabilisateurs connus peuvent être employés dans le but de maintenir la stabilité de conservation des compositions photopolymérisable. De tels stabilisateurs peuvent être ajoutés lorsque les composants de la composition photopolymérisable sont mélangés, ou peuvent être ajoutés à chaque composant séparément, avant le mélange des composants.

A titre d'exemple, des stabilisateurs comportent de l'hydroquinone, de l'éther monométhyllique d'hydroquinone, de l'éther monoéthyllique d'hydroquinone, de l'éther tert-butyllique d'hydroquinone, de la benzoquinone, du p-méthoxyphénol, du 2,5-diphényl-p-benzophénone, de la pyridine, de la phénothiazine, du p-diaminobenzène, du bêta-naphtol, du naphtylamine, du pyrogallol, du catéchol tert-butyllique et du nitrobenzène.

Ces stabilisateurs ne sont ajoutés que pour empêcher une polymérisation thermique sans le rayonnement actinique indiqué ci-dessus, mais sans restreindre la photopolymérisation. En conséquence, la quantité de stabilisateurs peut être, de préférence, de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition photopolymérisable.

Par ailleurs, divers composés tels que des charges et des plastifiants peuvent être incorporés dans les compositions photopolymérisables, de façon à améliorer les propriétés mécaniques après photopolymérisation. Ces composés comportent, par exemple, du mica, des oxydes de silicium et du verre en poudre fine, des polyéthylènes, des polyesters, des oxydes de polyéthylène, des polyméthylméthacrylates, de la cellulose et des esters cellulosiques; et du dibutylphtalate, du dioctylphtalate, des oligoéthylèneglycolmonoalcoylesters, des oligoéthylèneglycoldialcoyl-

esters et du phosphate de tricrésyle.

Les solutions de compositions photopolymérisables sont obtenues en dissolvant les composants mentionnés ci-dessus dans un solvant. Des exemples de solvants comportent des esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, des cétones telles que la méthyléthylcétone, des alcools tels que le 2-propanol, le 1-butanol, l'alcool tert-butyle, l'alcool de diacétone, des éthers tels que le dioxane; des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène; et les mélanges de ces composés.

La concentration des solutions dépend des procédés de revêtement et des conditions d'application des solutions sur les matériaux de base ou de support. Par exemple la concentration des composants de compositions photopolymérisables est, de préférence, d'environ de 2 à 20 % en poids pour préparer des éléments photosensibles pour une impression en offset, ou rotocalcographique.

Les solutions des compositions photopolymérisables peuvent être enduites, sur un support, à la main, ou par une tournette, ou un dispositif d'enduction par rouleau ou par toile.

L'épaisseur d'une couche de compositions photopolymérisables est, de préférence, de 0,3 micron à 50 microns lorsqu'elle est sèche.

Des exemples de matériaux de support appropriés comportent des métaux tels que l'aluminium, le zinc, l'étain, l'acier inoxydable, des plaques, feuilles et lames bimétalliques de chrome-cuivre, et trimétalliques de chrome-cuivre-aluminium et des matières plastiques telles que des pellicules et des plaques de polyester, de polyméthylméthacrylate, de chlorure de polyvinyle, de chlorure de polyvinylène, de polystyrène et des laminés d'une pellicule en matière plastique sur une lame métallique telle que de l'aluminium, et des écrans tels que de la soie, une polyamide, un polyester. L'épaisseur de ces matériaux de support est, de préférence, dans la gamme d'environ 0,05 mm à 0,90 mm, de préférence dans la gamme d'environ 0,10 mm à 0,75 mm.

Ces matériaux de support ont, de préférence, une surface hydrophile, au moment où la couche de composition photopolymérisable est appliquée. La surface peut être rendue rugueuse mécanique-

ment, chimiquement ou électrochimiquement, de façon à améliorer la rétention des liquides aqueux, et à améliorer l'adhésion des couches de substances photosensibles à appliquer.

Par exemple, dans la préparation d'une plaque lithographique, 5 l'élément photopolymérisable est placé dans une forme sous vide, et est exposé, à la température ambiante, à une source émettant un rayonnement actinique, à travers une transparence, par exemple une pellicule négative ou positive. Des sources pratiques de tel rayonnement actinique comportent des lampes à arc au 10 carbone, des lampes à mercure, des lampes à xénon, et des lampes chimiques. Après enlèvement de la transparence, les zones sans image sont lavées avec un liquide dissolvant, tel qu'une solution aqueuse, ou un solvant organique. A titre d'exemple, des liquides dissolvants comportent des solutions aqueuses d'hydroxyde de 15 sodium, d'hydroxyde de potassium, de carbonate de sodium, de bicarbonate de sodium, d'hydrophosphate disodique et de phosphate trisodique ou avec du méthanol, de l'éthanol, du 2-propanol, de l'acétone, ou de la méthyléthylcétone; et de l'acétone, de la méthyléthylcétone, de l'acétate d'éthyle, de la méthylisobutylcétone, 20 de l'acétate de n-butyle, du dioxane et de chloroforme. On peut utiliser un dispositif de traitement avec une tuyère de pulvérisation ou une brosse, mais il est également possible de laver à la main, ou de laver en arrosant. Des plaques d'impression bimétalliques ou trimétalliques peuvent également être obtenues 25 en attaquant à l'acide et en écaillant après développement.

#### SYNTHESE 1

Dans un ballon de 3 litres, à quatre goulots, équipé d'un mélangeur, d'un condensateur de reflux, d'un entonnoir à robinet et d'un thermomètre, on chargea 1000 g d'alcool isopropylique 30 comme milieu de réaction et on chauffa à 80°C, tout en remplaçant de l'air avec de l'azote gazeux. On ajouta par l'entonnoir à robinet, un mélange des quantités désirées de composés non saturés en éthylène, indiqués dans le Tableau 1, et 20 g de N,N'-azo-bis-isobutyronitrile comme catalyseur de polymérisation, 35 et le mélange fut ajouté goutte à goutte dans le ballon durant 2,5 heures, et le mélange résultant fut chauffé à 80°C durant 5,5 heures, pour terminer la réaction. Chacun des copolymères



ainsi obtenu avait un degré de polymérisation indiqué dans le tableau.

TABLEAU 1

Essai	N°	Mélange de composés non saturés en éthylène	g	Degré de polymérisation
5	1	Acide acrylique	300	environ
		Styrène	400	150
		Acrylate de n-butyle	300	
10	2	Acide méthacrylique	300	environ
		Alphaméthylstyrène	300	180
		Acrylate de 2-éthylhexyle	400	
	3	Acide acrylique	200	
		Styrène	200	environ
		acrylonitrile	200	180
15		Acrylate de n-butyle	400	
	4	Acide acrylique	600	
		Acrylonitrile	100	environ
		Acrylate de 2-éthylhexyle	300	800
20	5	Acide acrylique	200	environ
		Méthacrylate de méthyle	400	340
		Acrylate de méthyle	400	
	6	Acide Acrylique	400	
		Styrène	200	environ
		Acrylate de méthyle	400	250
25	7	Acide acrylique	300	
		Styrène	200	environ
		Acrylonitrile	100	240
		Acrylate d'éthyle	400	
30	8	Acide méthacrylique	400	
		Méthacrylate de méthyle	200	environ
		Acrylate de n-propyle	400	250
	9	Acide méthacrylique	300	
		Styrène	200	environ
		Méthacrylate de méthyle	200	350
		Acrylate de n-butyle	300	
	10	Acide méthacrylique	500	
		Méthacrylate de méthyle	100	environ
		Acrylonitrile	100	110
		Acrylate de 2-éthylhexyle	300	

	11	Acide itaconique	200	environ 270
		Styrène	400	
		Acrylate de n-butyle	400	
5	12	Acide Acrylique	500	environ 200
		Méthacrylate de méthyle	100	
		Acrylonitrile	100	
		Méthacrylate de n-octyle	300	
10	13	Acide acrylique	400	environ 450
		Styrène	150	
		Méthacrylate de méthyle	150	
		Acrylate de 2-éthylhexyle	300	
	14	Acide Acrylique	700	environ 800
		Acrylate de n-butyle	300	
Référence				
15	1	Acide acrylique	70	environ 160
		Styrène	400	
		Acrylate de n-butyle	530	
20	2	Acide acrylique	750	environ 320
		Styrène	50	
		Acrylate de n-butyle	200	
	3	Acide méthacrylique	200	environ 480
		Styrène	100	
		Méthacrylate de méthyle	100	
		Acrylate de n-butyle	600	
25	4	Acide acrylique	300	environ 200
		Styrène	200	
		Méthacrylate de méthyle	300	
		Acrylate de 2-éthylhexyle	200	

## SYNTHESE 2

30 Dans un ballon de 2 litres à quatre goulots, équipé d'un mélangeur, d'un condensateur de reflux, d'un entonnoir à robinet, et d'un thermomètre, on chargea 500 g d'alcool isopropylique, comme moyen de réaction, et on chauffa à 80°C tout en remplaçant l'air dans le ballon par de l'azote gazeux. On ajouta, dans

35 l'entonnoir à robinet, un mélange de 350 g de styrène et 150 g d'acide acrylique et 15 g de N,N'-azo-bis-isobutyronitrile comme catalyseur de polymérisation, le mélange fut ajouté goutte à goutte dans le ballon, durant 2,5 heures, et le mélange résultant fut chauffé à 80°C durant 5,5 heures pour terminer la réaction.

40 Ce mélange de réaction fut refroidi à 60°C, et 480 g d'alcool

isopropylique, 1,5 g d'hydroquinone comme inhibiteur de polymérisation, et 18,75 g d'une solution de méthanol à 40 % de triméthylbenzyle ammoniacque, comme catalyseur, furent ajoutés. Après avoir élevé la température du mélange à 80°C, on ajouta goutte à goutte, durant 1 heure, 150g de méthacrylate glycidylique contenant 1,5 g d'hydroquinone, et la réaction continua durant 4 heures. Le copolymère résultant avait une viscosité d'environ 150 centipoises, et le taux de réaction d'addition du méthacrylate glycidilique au copolymère résultant, en se basant sur les groupes carboxyle était de 66 %.

### SYNTHESE 3

On répéta le procédé de la synthèse N° 2 pour préparer un copolymère, sauf qu'un mélange de composés non saturés en éthylène illustrés ci-dessous fut utilisé, et qu'on utilisa 500g d'alcool n-butylique comme moyen de réaction, à la place de l'alcool isopropyle.

	Mélange de composés non saturés en éthylène	(g)
20	Styrène	300
	Acrylonitrile	25
	Acrylate de n-butyle	25
	Acide acrylique	150

Ensuite, on effectua la réaction d'addition du méthacrylate glycidylique aux groupes carboxyle du copolymère résultant, comme dans la synthèse 2, sauf que l'on utilisa 480 g d'alcool n-butylique, à la place de l'alcool isopropylique. Le copolymère résultant avait une viscosité d'environ 70 centipoises, et un taux de réaction d'addition du méthacrylate glycidylique au copolymère résultant, en se basant sur les groupes carboxyle, de 68 %.

### SYNTHESE 4

On répéta le procédé de la synthèse N° 2 pour préparer un copolymère, sauf que le mélange suivant de composés non saturés en éthylène fut utilisé.

Mélange de composés non saturés en  
éthylène (g)

	Acrylonitrile	175
	Acrylate de n-butyle	200
5	Acide acrylique	125

Ensuite, on laissa réagir le mélange de réaction ainsi obtenu avec 100 g. de méthacrylate glycidique, comme dans la synthèse N° 2. Le copolymère résultant avait une viscosité d'environ 90 centipoises, et un taux de réaction d'addition du méthacrylate glycidique au copolymère résultant, basé sur les groupes carboxyle, de 65 %.

EXEMPLE 1

100 g du polymère obtenu dans la synthèse N° 2 furent dissouts dans un solvant de mélange de 900 ml d'acétate d'éthyle et 300 g de 2-éthoxyéthanol. Ensuite, on ajouta au mélange résultant 30 g de tétraméthacrylate de tétraméthylolméthane, 20 g de diméthacrylate de tryéthylèneglycol et 0,9 g de 1,2-benzanthraquinone, et le mélange ainsi obtenu fut mélangé à fond, pour donner une solution photosensible. Une plaque d'aluminium granulée par jet, de 0,2 mm d'épaisseur, fut enduite avec la solution photosensible par une tournette, à une vitesse de rotation de 80 t/mn, et séchée à 90°C, durant 4 minutes. L'épaisseur de la couche photosensible était de 3 microns. On neutralisa séparément 100 g de chacun des copolymères obtenus dans la synthèse 1, essais 1 à 14, et on les rendit solubles dans l'eau, on ajouta de la triéthylamine en une quantité indiquée dans le Tableau 2, puis de l'eau, pour produire une solution aqueuse contenant 5 % solides du copolymère.

---

TABLEAU 2

	Copolymère (Essais N°)	Quantité de triéthylamine (g)
	1	33
5	2	28
	3	22
	4	67
	5	22
	6	44
10	7	33
	8	37
	9	28
	10	47
	11	25
15	12	55
	13	44
	14	78

Ensuite, la couche photosensible fut recouverte de chaque solution aqueuse résultante par une tournette, à une vitesse de rotation de 80 t/mn, et séchée à 90°C durant 5 heures. L'épaisseur de la couche protectrice était de 1 micron. La couche protectrice devint insoluble dans l'eau, et imperméable à l'humidité et à l'air. Lorsque la plaque résultante était maintenue à 30°C, dans une humidité relative de 80 % durant 10 jours, la performance de la surface de la plaque ne changea pas. Ensuite, cette plaque fut placée dans un cadre sous vide, et exposée à une lampe à mercure à haute pression, sous une pression de 400 mmHg, à une distance de 1 mètre, durant 1 minute, à travers un négatif. Après avoir lavé les parties non exposées, avec une solution à 1 % de phosphate trisodique, la plaque fut soumise à un lavage avec de l'eau, pour donner une plaque lithographique pour impression offset, ayant des zones d'image claires et précises sans bavure. La plaque d'impression avait d'excellentes résolution et stabilité d'encrage.

## EXEMPLE REFERENCE N° 1

On rendit soluble dans l'eau 100 g du copolymère obtenu

dans la synthèse 1, référence 1, avec 7,8 g de triéthylamine, puis on y ajouta de l'eau, pour produire une solution contenant 7 % solides du copolymère. Etant donné que le copolymère n'était pas rendu suffisamment soluble dans l'eau, et que la solution  
5 était trouble, une telle solution aqueuse étant incapable de former une pellicule. En conséquence, on ajouta à cette solution de polymère, de l'alcool isopropylique, pour donner une solution contenant 10 % solides du copolymère.

D'autre part, une plaque d'aluminium granulée par jet, de  
10 0,2 mm d'épaisseur, fut enduite d'un condensé de p-diazodiphényl-amineparaformamide et l'épaisseur de la couche photosensible était de 3 microns. Ensuite, la couche photosensible fut recouverte de la solution du copolymère, et séchée comme dans l'exemple 1. L'épaisseur de la couche protectrice était de 3 microns. Après  
15 exposition à travers un négatif, il était difficile de développer la plaque avec une solution aqueuse à 1 % de phosphate trisodique, et d'enlever suffisamment la couche protectrice.

#### EXEMPLE REFERENCE 2

On neutralisa 100 g du copolymère obtenu dans la synthèse  
20 1, référence 2, avec 89,8 g de triéthanolamine, puis on y ajouta de l'eau pour produire une solution aqueuse contenant 5 % solides du copolymère.

La même plaque d'aluminium que dans l'exemple 1 fut enduite du copolymère obtenu dans la synthèse 3 de la même façon que  
25 dans l'exemple 1. L'épaisseur de la couche photosensible était de 4 microns. Puis la couche photosensible fut recouverte de la solution aqueuse de copolymère et l'épaisseur de la couche protectrice était de 0,1 micron. Ce recouvrement protecteur avait une résistance faible à l'humidité, et lorsque la plaque était  
30 maintenue à 30°C dans une humidité relative de 80 %, durant 3 jours, et après exposition à travers un négatif, développée de la même façon que dans l'exemple 1, des bavures se produisirent, et l'on ne put obtenir d'impressions claires et précises.

#### EXEMPLE REFERENCE 3

35 On neutralisa 100 g du copolymère obtenu dans la synthèse 1, référence 3, avec 7,2 g d'éthanolamine, puis on y ajouta de l'eau pour produire une solution aqueuse contenant 10 % solides du

copolymère. La même couche photosensible que dans l'exemple 1 fut enduite de la solution aqueuse, et séchée comme dans l'exemple 1. L'épaisseur de la couche protectrice était de 4 microns. La couche protectrice était collante, et lorsque le papier fut placé dans la plaque, une marque du papier fut laissée sur le revêtement. De plus, un négatif placé sur la plaque durant l'exposition laissa sa marque, et la plaque résultante ne put être utilisée comme plaque d'impression.

#### EXEMPLE REFERENCE 4

10 100 g du copolymère obtenu dans la synthèse 1, référence 4, furent neutralisés avec 16,9 g de triéthylamine, puis de l'eau fut ajoutée pour produire une solution aqueuse contenant 20 % solides du copolymère. La même couche photosensible que dans l'exemple 1 fut enduite de la solution aqueuse en utilisant un  
15 dispositif à rouleaux puis on la sécha. L'épaisseur de la couche protectrice était de 6 microns. La couche protectrice était dure et peu flexible, et des craquements se produisirent dans la couche protectrice lorsqu'elle était maintenue à 30°C dans une humidité relative de 60 % durant 3 jours.

#### EXEMPLE REFERENCE 5

20 100 g du copolymère obtenu dans la synthèse 1, essai 1, furent neutralisés avec 33,7 g de triéthylamine, puis de l'eau fut ajoutée pour produire une solution aqueuse contenant 1 % solide du copolymère. La même couche photosensible que dans  
25 l'exemple 1, fut enduite de la solution aqueuse, et séchée de la même façon que dans l'exemple 1. L'épaisseur de la couche protectrice était de 0,3 micron.

Lorsque la plaque résultante fut maintenue à 30°C, dans une humidité relative de 80 %, durant 2 jours, et développée après  
30 exposition à travers un négatif, comme dans l'exemple 1, des bavures se produisirent, et les images ne se formaient pas complètement.

#### EXEMPLE REFERENCE 6

100 g du copolymère obtenu dans la synthèse 1, essai 1  
35 furent neutralisés avec 23,3 g de diéthanolamine, et de l'eau y fut ajoutée pour produire une solution aqueuse contenant 40 % solides du copolymère. La même couche photosensible que dans

l'exemple 1 fut enduite de la solution aqueuse, en utilisant un dispositif à rouleaux, et séchée. L'épaisseur de la couche protectrice était de 30 microns.

Lorsque, après exposition à travers un négatif, la plaque fut développée comme dans l'exemple 1, il était difficile d'enlever suffisamment le revêtement protecteur. De plus, le pouvoir de résolution était réduit, et on ne produisit pas une bonne plaque d'impression.

#### EXEMPLE 2

10 100 g du copolymère obtenu dans la synthèse 3 furent dissous dans 600 g de 2-éthoxyéthanol et on ajouta à la solution 30 g d'acrylamide, 20 g de diacrylate de tétraéthylèneglycol et 1 g de 4,4'-bis-diméthylaminobenzophénone, et le mélange résultant fut mélangé à fond pour obtenir une solution photosensible.

15 Le même support que dans l'exemple 1 fut enduit avec la solution photosensible résultante, de la même façon que dans l'exemple 1, et l'épaisseur de la couche photosensible était de 4 microns.

100 g de chacun des copolymères obtenus dans la synthèse 1, essai 3, furent neutralisés avec 23,3 g de diéthanolamine, puis de l'eau fut ajoutée pour produire une solution aqueuse contenant 5 % solides du copolymère.

La couche photosensible fut enduite de chaque solution aqueuse résultante, de la même façon que dans l'exemple 1, et l'épaisseur de la couche protectrice était de 3 microns. Avec des épreuves comme dans l'exemple 1, on obtint des résultats équivalents.

#### EXEMPLE 3

On ajouta, à 100 g du copolymère obtenu dans la synthèse 1, essai 4, un mélange à 1 : 1 d'alcool isopropylique/éthanol pour produire une solution contenant 10 % solides de copolymère.

Le même support en aluminium que dans l'exemple 1, fut enduit de naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfanilide, et l'épaisseur de la couche photosensible était de 1 à 2 microns. Ensuite, la couche photosensible fut recouverte de la solution du copolymère, et séchée de la même façon que dans l'exemple 1. L'épaisseur du recouvrement était de 2 microns, et une goutte d'eau tombant sur le revêtement ne laissa pas de marque. La plaque, après avoir



été maintenue dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, donna des résultats comparables à ceux de l'exemple 1, lorsqu'elle fut utilisée pour faire une plaque d'impressions.

#### EXEMPLE REFERENCE 7

5 50 g d'alcool polyvinylique ayant un degré de polymérisation de 500, et une valeur de saponification de 88, et 0,1 g d'un agent tensioactif (sulfonate d'alcoylester d'un acide dicarboxylique organique) furent dissous dans 1000 ml d'eau. La même couche photosensible que dans l'exemple 3 fut recouverte de la solution  
10 résultante, de la même façon que dans l'exemple 3, et l'épaisseur du revêtement était de 1 micron. Lorsque la plaque ainsi obtenue était maintenue à 30°C dans une humidité relative de 80 % durant 2 jours, la performance de la surface de la plaque se détériorait, et la couche protectrice était affectée par l'humidité, et ne  
15 formait pas suffisamment d'images.

#### EXEMPLE 4

100 g du copolymère obtenu dans la synthèse 4, 50 g de diacrylate de triéthylèneglycol, 20 g d'acrylamide, et 0,5 % de 2-éthylantrraquinone furent dissous dans 700 ml d'éthanol pour  
20 produire une solution photosensible.

Un tissu corroyé de polyester de maille Tyler 250, fut enduit de la solution photosensible, et l'épaisseur de la couche photosensible était de 10 microns.

Le copolymère obtenu dans la synthèse 1, essai 1, fut rendu  
25 soluble à l'eau comme dans l'exemple 1, pour produire une solution aqueuse contenant 10 % solides du copolymère. Le tissu corroyé en polyester muni de la couche photosensible fut plongé dans la solution aqueuse résultante, pour produire une couche protectrice de 2 microns. Le tissu ainsi obtenu n'était pas affecté par  
30 l'humidité, et formait des images pression atmosphérique, lorsqu'il était exposé à une lumière actinique de 340 à 360 mμ, à travers un négatif. En utilisant le tissu développé, on fit une impression sur écran, et d'excellentes impressions furent produites.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs  
5 combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

---

REVENDICATIONS

1. Elément photosensible caractérisé en ce qu'il comporte, dans l'ordre :

(1) un support,

(2) une couche d'une substance photosensible et

5 (3) une couche protectrice ayant une épaisseur d'environ 0,5 à 20 microns, ladite couche protectrice étant transparente au rayonnement actinique, pratiquement imperméable à l'oxygène, insoluble dans l'eau, ne pouvant pas se déchirer sous forme d'une pellicule non supportée, et composée d'un copolymère ayant un degré de polymérisation d'environ 100 à 1000, et étant obtenue par une réaction entre

15 (a) environ 10 à 70% en poids d'un acide carboxylique non saturé, choisi dans le groupe consistant en acide acrylique, acide méthacrylique et acide itaconique et

20 (b) un mélange de composés non saturés en éthylène, ledit mélange comprenant (i) jusqu'à environ 40% en poids d'au moins un composé non saturé en éthylène, comme composant dur, choisi dans le groupe consistant en styrène, alpha-méthylstyrène, méthacrylate de méthyle, acrylonitrile et méthacrylonitrile et (ii) environ 50 à 30% en poids d'au moins un composé non saturé en éthylène, comme composant doux, choisi dans le groupe consistant en acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de n-propyle, acrylate de n-butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, et méthacrylate de n-octyle.

25 2. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère précité est un copolymère acide méthacrylique/styrène/méthacrylate de méthyle/acrylate de n-butyle.

30 3. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère précité est un copolymère acide acrylique/styrène/méthacrylate de méthyle/2-éthylhexyle.

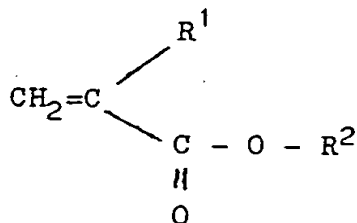
4. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support précité est en métal.

5. Elément selon la revendication 4, caractérisé en ce que

le métal précité est de l'aluminium.

6. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que la substance photosensible précitée est une composition photopolymérisable comprenant

- 5 (A) environ 100 parties en poids d'un composé polymérique polymérisable d'addition,
  - (B) environ 5 à 70 parties en poids d'au moins un composé non saturé en éthylène et
  - 10 (C) environ 0,0001 à 10 parties en poids d'un initiateur de photopolymérisation,
- ledit composé polymérique polymérisable d'addition étant obtenu par une réaction d'estérification d'un copolymère ayant des groupes carboxyle libres, avec environ 0,03 à 1 équivalent, en se basant sur les groupes carboxyle, dudit
- 15 polymère d'un composé non saturé en éthylène ayant un anneau d'oxirane,
  - ledit copolymère étant obtenu en copolymérisant
  - (1) environ 10 à 95% en poids d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en styrène et les dérivés du
  - 20 styrène substitués en méthyle,
  - (2) environ 5 à 70% en poids d'au moins un acide mono- ou dicarboxylique non saturé en éthylène, son anhydride ou son mono-ester avec un alcool de 1 à 4 atomes de
  - 25 carbone,
  - (3) jusqu'à environ 30% en poids d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en acrylonitrile et méthacrylonitrile,
  - (4) jusqu'à environ 85% en poids d'au moins un composé de
  - la formule



35 où R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle; et R<sup>2</sup> représente un groupe alcoyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, et

(5) jusqu'à environ 50% en poids, basé sur le poids total dudit composé (3) et/ou (4) d'au moins un ester vinilyque d'un acide carboxylique aliphatique saturé, ayant 2 à 10 atomes de carbone.

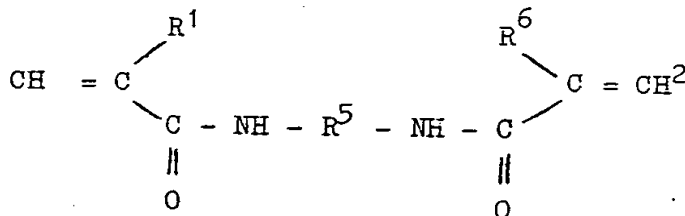
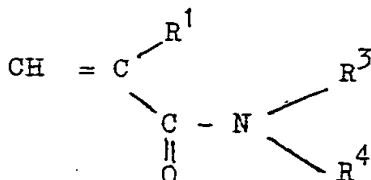
5 7. Élément selon la revendication 6, caractérisé en ce que le copolymère précité est un copolymère styrène/acide acrylique.

8. Élément selon la revendication 6, caractérisé en ce que le copolymère précité est un copolymère styrène/acide acrylique/acrylonitrile/acrylate de n-butyle.

10 9. Élément selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé non saturé en éthylène précité, ayant un anneau d'oxirane, est du méthacrylate glycidylique.

10. Élément selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé non saturé en éthylène (B) précité dans la composition  
15 photopolymérisable précitée comporte au moins un composé choisi dans le groupe consistant en :

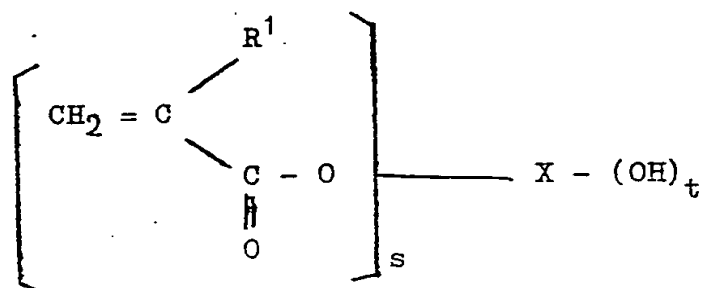
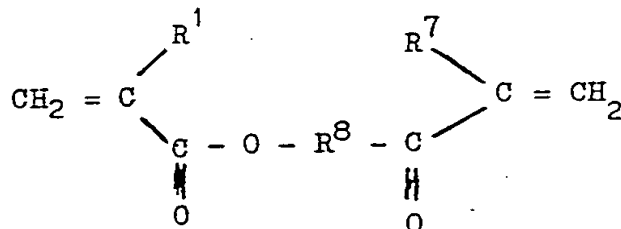
(i) un composé choisi dans le groupe consistant en :



30 Où  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  $\text{R}^3$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone;  $\text{R}^4$  représente un atome d'hydrogène,  $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  où  $m$  est un nombre entier de 1 à 6, un groupe cyclohexyle,  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  où  $n$  est un nombre entier de  
35 1 à 5,  $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$  où  $p$  est un nombre entier de 1 ou 2, et  $q$  est un nombre entier de 1 à 5, ou

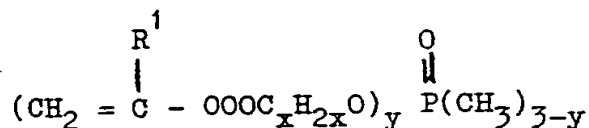
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{R}^5$  représente  $-(\text{CH}_2)_r-$  où  $r$  est un nombre entier de 1 à 10; et

(ii) un composé choisi dans le groupe consistant en :



où  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^7$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  $\text{R}^8$  représente  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_u-$ , où  $u$  est un nombre entier de 1 à 15;  $\text{X}$  représente un radical d'un triol ou d'un tétraol;  $s$  est un nombre entier de 1 à 4, et  $t$  est 0 ou un nombre entier de 1 à 3 et  $s + t = 3$  ou 4; et

(iii) un composé choisi dans le groupe consistant en :



où  $\text{R}^1$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  $x$  est un nombre entier de 1 à 5 et  $y$  est un nombre entier de 1 ou 2.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**